

УДК 532.538; 539.21; 621.38

К. ф.-м. н. А. Л. КУКЛА, А. С. ПАВЛЮЧЕНКО,
А. С. МАЙСТРЕНКО, А. В. МАМЫКИН

Украина, г. Киев, Институт физики полупроводников
им. В. Е. Лашкарёва НАНУ
E-mail: kukla@isp.kiev.ua

ИМПЕДАНСНЫЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ МАРОК ВОДНО-СПИРТОВЫХ НАПИТКОВ

Показана возможность определения марки и распознавания нелегального водно-спиртового напитка на основе измерения и анализа частотных характеристик активной и реактивной составляющих импеданса исследуемого раствора в диапазоне частот $0,5 - 10^5$ Гц.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, водно-спиртовой раствор, электрохимическая ячейка, добротность.

Определение качества водно-спиртовых напитков (**ВСН**) и соответствия их заявленным маркам приобретает актуальность в связи с появлением большого количества некачественных напитков и подделок водочных изделий. При этом очень важен оперативный контроль как марок ВСН, так и наличия в них токсичных примесей, таких как метанол, ацетон, альдегиды, эфиры, сивушные масла и др. Наиболее часто для удешевления продукции используют спирт-сырец, в котором типовая концентрация метилового спирта в 4–5 раз больше, а массовые концентрации эфиров и сивушных масел на 1–2 порядка больше, чем в питьевом этиловом спирте [1]. Традиционный контроль водочных изделий основан на использовании сугубо химических методов анализа, которые достаточно длительны и требуют проведения измерений в специальных лабораториях.

Для оперативной диагностики ВСН могут быть использованы современные сенсорные методы экспресс-анализа, положенные в основу работы приборов типа «электронный нос». Известны применения таких приборов для распознавания марок вин и коньячных напитков по их запаху. С помощью многоэлементного массива чувствительных слоев полимеров [2], электропроводных полимеров [3] или каликсаренов [4] и мультивариационной обработки многомерных данных сигналов от сенсорного массива формируются так называемые химические образы исследуемых объектов с возможностью их идентификации. Недостатком таких приборов является их относительная сложность, необходимость подготовки набора чувствительных элементов и низкая воспроизводимость результатов анализа напитков с большим процентным содержанием спирта. То есть имеется потребность в разработке других оперативных методов диагностики и

создания на этой основе новых аналитических приборов, способных быстро и с достаточной надежностью оценивать качество водочных изделий.

Для решения этой задачи может быть использован метод импедансной спектроскопии, основанный на анализе частотных характеристик активной и реактивной компонент электропроводности исследуемых растворов в определенном диапазоне частот, полученных методом импедансной спектроскопии [5]. Следует отметить, что известно применение импедансных измерений как метода детектирования вместе с искусственными нейронными сетями для создания варианта «электронного языка» для классификации разных вин [6].

В настоящей работе метод импедансной спектроскопии реализован на базе разработанного анализатора для экспресс-диагностики марок водочных изделий. Принцип работы такого анализатора состоит в следующем. Исследуемый раствор помещается в электрохимическую ячейку (**ЭХЯ**) с двумя плоскими металлическими (золотыми) электродами с эффективной площадью порядка 1 см^2 и расстоянием между ними около 2 мм. Параметры эквивалентной схемы такой ячейки зависят от состава и консистенции исследуемого ВСН, а также от присутствия в нем примесей. При этом характерными являются частотные зависимости этих параметров и наличие резонансного пика добротности на определенной частоте, соответствующей минимуму диэлектрических потерь.

Для изготовления водочных изделий используется вода из разных источников и, следовательно, с разным минеральным составом, разные по происхождению спирты, а также разная технология. Все это должно влиять на значения параметров эквивалентной схемы электрохимической ячейки. Поэтому частотные зависимости

активной и реактивной составляющих полного сопротивления и добротности для разных типов напитков будут отличаться как по величине, так и по положению резонансного пика, что позволяет проводить идентификацию напитков путем анализа полученных для них частотных характеристик импеданса.

Целью настоящей работы была проверка возможности проведения идентификационного анализа водно-спиртовых напитков с помощью разработанной схемой реализации импедансного анализатора, оптимизация условий и процедуры анализа для достижения приемлемой стабильности и повторяемости результатов, а также разработка методики автоматизированной идентификации типов напитков и исследование возможности проведения на ее основе оперативной оценки подлинности образцов напитков.

Принцип работы

Принцип работы устройства основан на измерении полного импеданса анализируемого водно-спиртового раствора в диапазоне частот от 0,5 Гц до 150 кГц.

Блок-схема измерителя приведена на рис. 1. Микропроцессорное устройство (МПУ) осуществляет генерацию синусоидальных сигналов необходимой частоты, которые с помощью цифро-аналогового преобразователя (ЦАП) преобразуются в ступенчатый сигнал и затем подаются на вход фильтра низких частот, выделяющего необходимую основную гармонику. Полученный синусоидальный сигнал поступает на вход исследуемой жидкостной ячейки. Выходной сигнал снимается с резистивной нагрузки R_n . Входной и выходной сигналы синхронно оцифровываются двухканальным аналого-цифровым преобразователем (АЦП), и полученные дискретные значения поступают на МПУ, где с помощью цифровой фильтрации определяются их амплитуды $U_{вх}$, U_n и фазовый сдвиг. Далее рассчитывается полный импеданс $\dot{Z}$ исследуемого образца из соотношения:

$$\dot{Z} = \frac{\dot{U}_{вх} - \dot{U}_n}{\dot{I}} = \frac{\dot{U}_{вх} - \dot{U}_n}{\dot{U}_{вх}} R_n = R + jX, \quad (1)$$

где R , X — соответственно, активная и реактивная составляющие импеданса ЭХЯ.

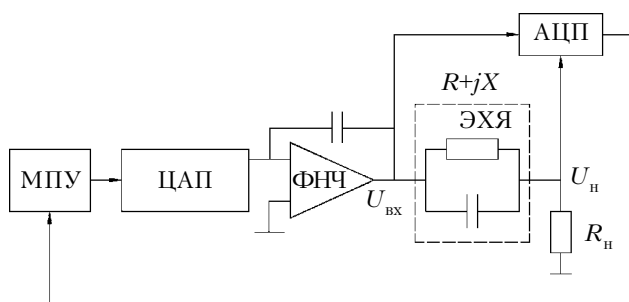


Рис. 1. Функциональная блок-схема импедансного измерителя

Электронная схема устройства может быть условно разделена на два взаимосвязанных блока: блок генератора гармонического сигнала и блок анализатора сигнала, прошедшего через исследуемый образец. Микропроцессорное устройство, показанное на рис. 1, фактически состоит из пяти микропроцессоров: одного главного и четырех вспомогательных. Главный микропроцессор осуществляет генерацию гармонического сигнала, а также управление блоком анализатора, содержащего АЦП и вспомогательные процессоры. Главный процессор связывается с сопряженной ЭВМ через последовательный интерфейс и со вспомогательными процессорами через шину SPI. Управление работой измерителя и вторичная обработка результатов измерения (включая собственно вычисление импеданса) осуществляется с помощью программного обеспечения ЭВМ.

Блок генератора содержит главный микропроцессор (ATmega8515), ЦАП (AD7945), цепи сдвига и фильтрации выходного сигнала. Принципиальная электрическая схема блока показана на рис. 2.

Главный микропроцессор работает на тактовой частоте 16 МГц. Выдача отсчетов гармонического сигнала происходит на фиксированной частоте 400 кГц (равной примерно 1,3 от частоты Найквиста для верхней границы рабочего диапазона частот). Таким образом, рабочий цикл микропроцессора составляет 40 тактов. Для генерации сигнала используется табулированная (2048 12-разрядных отсчетов) синусоида, записанная в ПЗУ микропроцессора.

В рамках рабочего цикла главный микропроцессор выполняет следующие операции:

- вычисление необходимого фазового смещения для табулированной синусоиды соответственно заданной частоте сигнала;
- выбор соответствующего значения синусоиды из таблицы и его выдачу на вход ЦАП;
- синхронный запуск входного и выходного АЦП.

Эти операции циклически повторяются на протяжении 10 или более периодов генерируемого сигнала. По окончании этого времени генерация останавливается, результаты измерения считываются со вспомогательных процессоров и передаются на сопряженную ЭВМ. После этого начинается генерация на следующей рабочей частоте (в режиме развертки частоты) или ожидается поступление очередной команды от ЭВМ.

Амплитуда сигнала на выходе усилителя А1.1 определяется источником опорного напряжения ЦАП (LM285) и для рассматриваемой схемы составляет 1,2 В. Этот сигнал удваивается и добавляется к постоянному опорному напряжению U_0 с помощью цепи смещения (усилитель А1.2). Сигнал на выходе А1.2 изменяется в пределах от $-U_0$ до U_0 . Активный фильтр низких частот с частотой среза 150 кГц, построенный на усилителе А2, удаляет из выходного сигнала гене-

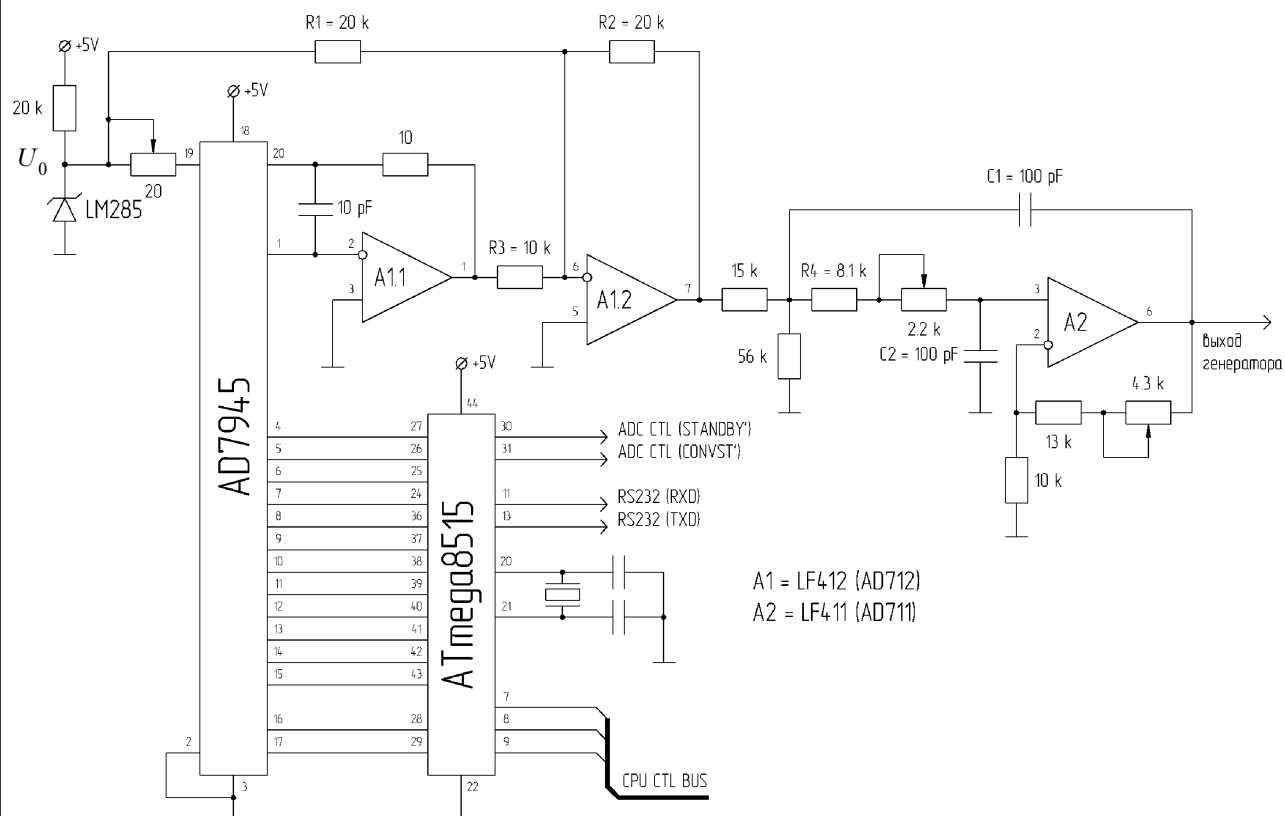


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема блока генератора

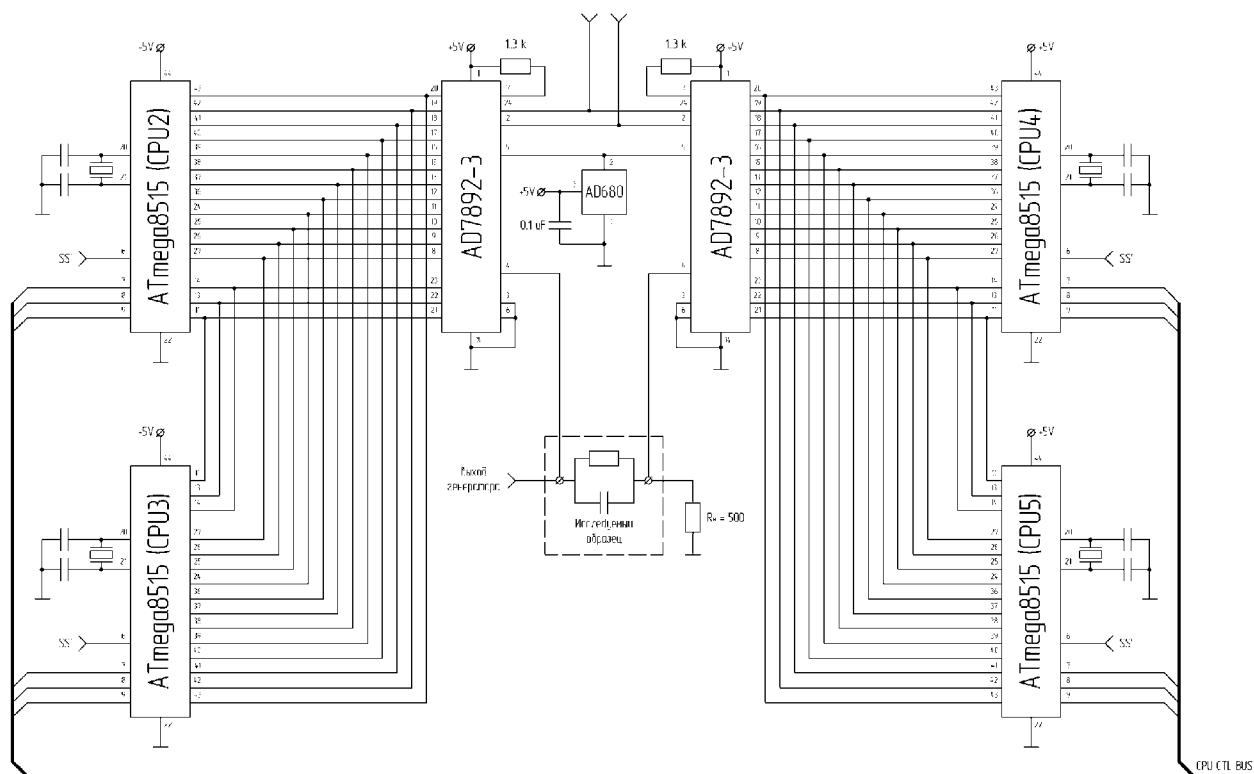


Рис. 3. Принципиальная электрическая схема блока анализатора

ратора высокочастотные составляющие, обусловленные дискретизацией во времени, и усиливает амплитуду сигнала приблизительно вдвое для максимального заполнения динамического диапазона АЦП ($\pm 2,5$ В). Гармонический сигнал с выхода генератора подается непосредственно на анализируемый образец.

Блок анализатора содержит два АЦП для анализа сигнала соответственно на входной и выходной клеммах ЭХЯ с анализируемым образцом и четыре вспомогательных микропроцессора, осуществляющих дискретное преобразование Фурье (ДПФ) входного и выходного сигналов для дальнейшего определения их амплитуды и фазы. Принципиальная электрическая схема блока анализатора показана на **рис.3**.

Синхронизация работы АЦП (AD7892) осуществляется главным микропроцессором. В ходе измерения вспомогательные микропроцессоры находятся в режиме ожидания до окончания очередного аналого-цифрового преобразования. В начале каждого рабочего цикла главный процессор одновременно запускает оба АЦП, после чего продолжает генерацию гармонического сигнала. После окончания преобразования АЦП формирует сигнал #ЕОС, который прерывает работу пары вспомогательных процессоров (CPU2 и CPU3 или CPU4 и CPU5). Получив запрос на прерывание, один из вспомогательных процессоров переключает АЦП в режим выдачи оцифрованного сигнала и осуществляет процедуру считывания. Второй из пары процессоров отслеживает состояние сигналов переключения АЦП (#CS и #RD) и осуществляет процедуру считывания, когда оба сигнала примут значение логического нуля. После этого происходит очередной шаг расчета ДПФ. Первый из пары вспомогательных процессоров вычисляет синусную, а второй — косинусную составляющую. Окончив вычисления, вспомогательные процессоры возвращаются в режим ожидания.

Для повышения точности анализа процедура расчета ДПФ производится на протяжении нескольких периодов входного гармонического сигнала. После окончания заданного времени вычисленные синусная и косинусная составляющие ДПФ передаются в главный процессор по шине SPI и далее на сопряженную ЭВМ по последовательному интерфейсу.

Методика эксперимента

Объектами для исследований были выбраны семь марок водки разных производителей.

С помощью разработанного анализатора были получены кривые частотной зависимости активной R и реактивной X составляющих импеданса электрохимической ячейки и величины добротности $Q = R/X$ для выбранных образцов в диапазоне частот от 0,5 Гц до 100 кГц. На **рис.4** приведены соответствующие кривые для пяти из них.

Как видно из рисунка, обе составляющие импеданса на низких частотах имеют большие значения (что обусловлено интерфейсными процессами на границе “раствор — электроды”), кото-

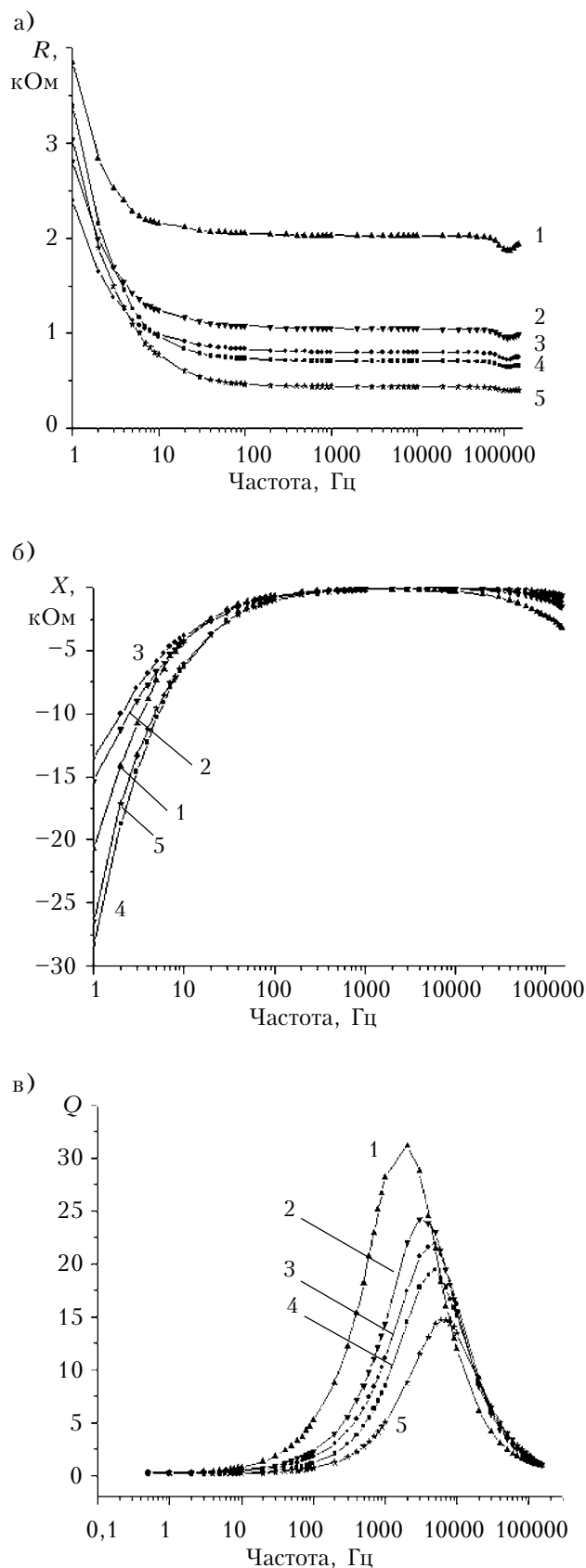


Рис. 4. Частотная зависимость активной (а) и реактивной (б) составляющих импеданса ЭХЯ и добротности (в) для пяти различных марок водки

рые быстро уменьшаются с ростом частоты, и в области сотен герц активное сопротивление выходит на практически постоянное значение (рис. 4, а), а реактивная составляющая достигает минимального значения, близкого к нулю (рис. 4, б), которое обусловлено сугубо схемотехническими эффектами (при заданных параметрах элементов эквивалентной схемы ЭХЯ). В результате, отношение R/X , т. е. добротность, в этой частотной области имеет экстремум. На рис. 4, в хорошо видно, что с точки зрения лучшего разделения кривых добротности для разных марок водки наиболее удобна частотная область от 100 до 1000 Гц, где все кривые имеют участок монотонного роста определенной крутизны.

На рис. 5, а демонстрируется воспроизводимость кривых зависимостей $Q(f)$ для этих же образцов в диапазоне частот от 100 до 1000 Гц при многократных измерениях. Кроме того, на рис. 5, б показаны кривые усредненных значений добротности, полученных в двух сериях из-

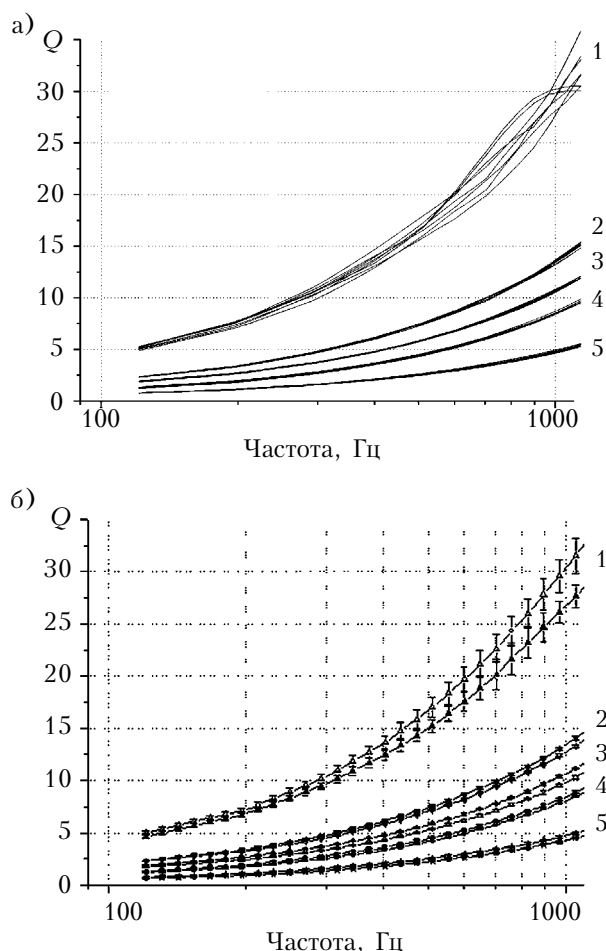


Рис. 5. Частотные зависимости добротности для различных марок водки, полученные в восьми последовательных измерениях (а), и кривые усредненных значений добротности для двух серий измерений тех же образцов (б)

мерений, проведенных в разное время для тех же образцов, с указанными среднеквадратическими отклонениями. Как видно из приведенных данных, расстояния между кривыми для разных марок (даже с учетом их дисперсии) существенно превышают ошибку измерения для отдельных экспериментальных кривых. Эксперименты показали, что именно частотная область 100–1000 Гц оказалась оптимальной для наилучшего распознавания марки напитка по значению добротности Q , поэтому она была выбрана в качестве основной анализируемой полосы в дальнейших процедурах измерения параметров ВСН и расчетов показателей разделимости напитков.

Система автоматической идентификации напитков

Для идентификации марки ВСН был использован метод линейной классификации с Евклидовой метрикой [7]. Расчет меры подобия разных напитков основан на вычислении расстояния между векторами, которые соответствуют всем возможным парам исследуемых веществ в n -мерном пространстве, где n — число отсчетов величины добротности Q в частотном интервале 100–1000 Гц с учетом дисперсии измеряемых значений. На указанном интервале равномерно выбирают 10 отсчетных точек с шагом 100 Гц. Эти 10 отсчетов на кривой $Q(f)$ формируют 10-мерный вектор отклика. На рис. 6 схематически показано положение векторов отклика разных аналитов (напитков) в пространстве откликов и иллюстрируется мера их раздельности (или, наоборот, подобия).

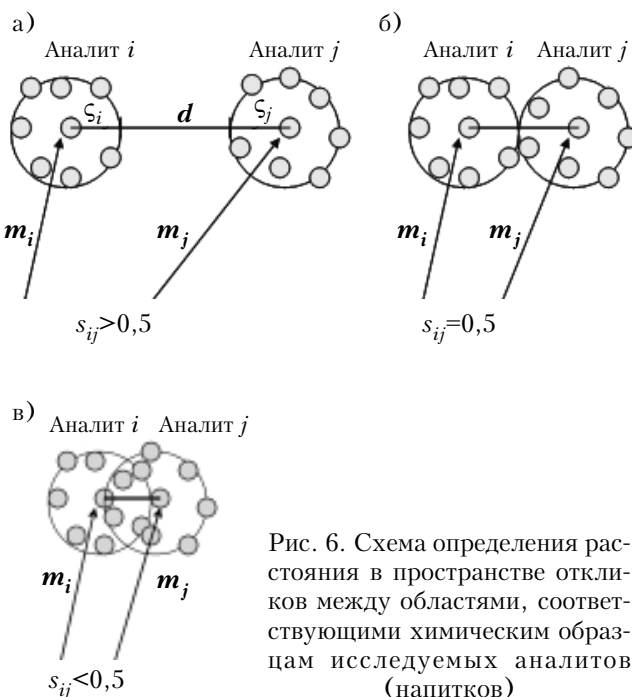


Рис. 6. Схема определения расстояния в пространстве откликов между областями, соответствующими химическим образцам исследуемых аналитов (напитков)

Для каждой пары i, j из k анализируемых образцов определяется показатель разделимости s_{ij} в следующем виде [7]:

$$s_{ij} = \frac{\|d\|}{\|d\| + \zeta_i + \zeta_j}. \quad (2)$$

Здесь d — вектор расстояния между центрами областей, которые соответствуют i -му и j -му напитку в Евклидовом пространстве: $d = m_i - m_j$;

m_i, m_j — усредненные векторы откликов для i -го и j -го напитков;

ζ_i, ζ_j — проекции векторов среднеквадратического отклонения откликов на направление d :

$$\zeta_i = \frac{|\sigma_i| \cdot \|d\|}{\|d\|}, \quad \zeta_j = \frac{|\sigma_j| \cdot \|d\|}{\|d\|}; \quad (3)$$

σ_i, σ_j — векторы среднеквадратического отклонения откликов:

$$\sigma_i = \sqrt{(m_i - x_i)^2}, \quad \sigma_j = \sqrt{(m_j - x_j)^2} \quad (4)$$

x_i, x_j — отдельные векторы откликов в Евклидовом пространстве для i -го и j -го напитков;

$|\cdot|$ — операция поэлементного взятия модуля;

$\|\cdot\|$ — евклидова норма.

Согласно введенному определению показателя разделимости (2) устанавливаются следующие критерии для меры раздельности пары напитков: $s_{ij} \geq 0,5$ соответствует надежному разделению (рис. 6, а, б); $s_{ij} < 0,5$ соответствует случаю частичного перекрытия характеристик напитков (рис. 6, в); значения $s_{ij} < 0,1$ и близкие к нулю указывают практически на совпадение характеристик данных напитков, т. е. на их идентичность.

Процедура идентификации марки исследуемого напитка состоит в том, что для него измеряется зависимость $Q(f)$ в установленном частотном диапазоне, из этих данных вычисляется его уникальный 10-мерный вектор отклика и далее рассчитывается показатель разделимости s_{ij} данного напитка по отношению к каждому другому из базы данных, предварительно сформированной по эталонным образцам. Наконец определяется показатель подобия пары напитков в виде $1 - s_{ij}$. Наибольшее полученное значение (для надежной идентификации желательно, чтобы оно было не менее 0,3–0,4) будет соответствовать тому базовому напитку, к которому анализируемый образец наиболее близок. В настоящих исследованиях, например, из семи исследуемых образцов были идентифицированы шесть, но для трех из них наблюдалась значительная мера подобия нескольким маркам. Отметим также, что аналогичное тестирование тех же самых образцов напитков, проведенное через два месяца,

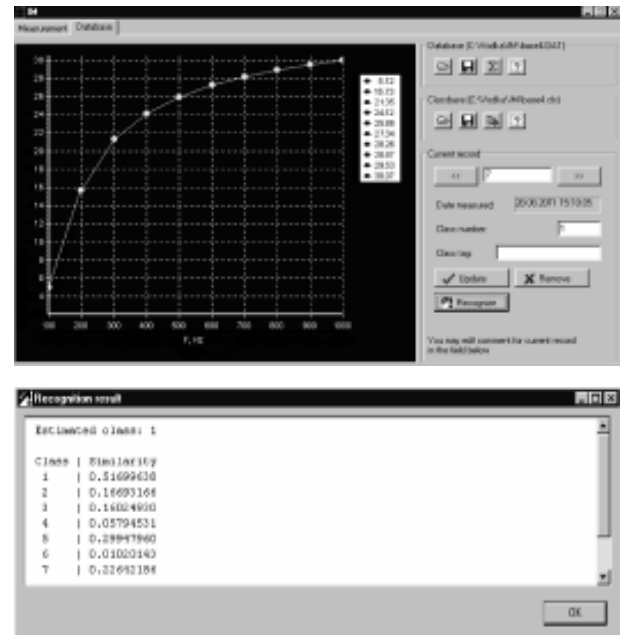


Рис. 7. Интерфейс программы автоматической идентификации марки водочно-спиртового напитка (вверху) и результат оценки исследуемого образца по базе данных (внизу)

ца, дало такой же результат по их распознаванию.

Предложенная методика фактически является разновидностью методики распознавания химических образов исследуемых аналитов (в данном случае — марки водки), которая основывается на применении математических методов мультивариационного анализа к многомерным данным откликов от анализируемого объекта. Новизна разработанной системы идентификации состоит в сочетании выбранного метода статистического анализа (линейного классификатора с Евклидовой метрикой) с методом спектрального анализа в применении к сигналам многомерных данных (значениями добротности в десяти определенных точках выбранного частотного диапазона), полученных из импедансных измерений исследуемого раствора.

Управление процедурой идентификации напитком осуществляется с помощью программы высокого уровня, работающей на ЭВМ в среде Win32 в диалоговом режиме (рис. 7). Процедура предусматривает вначале формирование общей базы данных, составленной из параметров активного и реактивного сопротивления и модуля импеданса, полученных последовательно для всех эталонных напитков путем измерения их спектральных импедансных характеристик. Далее из полученных экспериментальных данных программа рассчитывает средние значения векторов параметров каждого напитка, а также их дисперсию. Этим формируется трансформированная база, которая уже непосредственно используется при идентификации. Следующим

шагом служит сравнение результатов однократных измерений какого-либо анализируемого напитка с указанной базой классов и расчет показателей его подобия каждому из эталонных напитков.

Следует отметить, что предложенный метод может быть успешно использован с целью распознавания нелегальной водки. Такая водка может быть пригодной для потребления и соответствовать стандартам по содержанию вредных примесей (ДСТУ 12712-80), но быть изготовленной с использованием других исходных спирта-сырца и воды или же с несоблюдением технологических условий, т. е. не на предприятии-производителе.

Выводы

Таким образом, система автоматической идентификации ВСН позволила провести экспрессный анализ и сделать оперативную оценку рассмотренных образцов напитков. Полученная при этом информация может быть в дальнейшем использована для детальной проверки сомнительных образцов с помощью традиционных химических методов анализа.

Тестирование разработанного прибора и алгоритмов идентификации позволяют сделать вывод о достаточной информативности анализа в ограниченном диапазоне частот, что упрощает требования к метрологическим и конструктивно-технологическим характеристикам анализатора. Это свидетельствует также о том, что существует возможность и целесообразность создания упрощенного портативного прибора с интегрированными средствами обработки результатов измерений, с невысокой для серийного производства себестоимостью, пригодного для экспрессной идентификации предварительно установленного ряда продуктов водочной промышленности.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Позняковский В. М., Помазова В. А., Кисилева Т. Ф., Пермякова Л. В. Экспертиза напитков. — Новосибирск: Изд-во Новосибирского ун-та, 1999. [Poznyakovskii V. M., Pomazova V. A., Kisileva T. F., Permyakova L. V. Ekspertiza napitkov. Novosibirsk. Izd-vo Novosibirskogo un-ta. 1999.]
2. Заворотный А. Л., Кошеч И. А., Белов Ю. А. и др. Новый подход к распознаванию запахов с помощью математической обработки по данным от обонятельных рецепторов // Математическое моделирование. — 2005. — Т. 17, № 3. — С. 75—82. [Zavorotnyi A. L., Koshets I. A., Belov Yu. A. i dr. // Matematicheskoe modelirovanie. 2005. Vol. 17, N 3. P. 75]
3. Kukla A. L., Pavlyuchenko A. S., Shirshov Yu. M. et al. Application of sensor arrays based on thin films of conducting polymers for chemical recognition of volatile organic solvents // Sensors and Actuators. — 2009. — В 135. — Р. 541—551.

4. Koshets I. A., Kazantseva Z. I., Belyaev A. E., Kalchenko V. I. Sensitivity of Resorsinarene Films towards Aliphatic Alcohols // Sensors and Actuators. — 2009. — Vol. В 140. P. 104—108.

5. Патент на корисну модель № 19620 України. Спосіб визначення марок горілко-коньячних напоїв / Я. І. Верцімаха, О. Л. Кукла, О. С. Павлюченко, Г. П. Савченко. 2006. — Бюл. № 12. [Patent na korisnu model' № 19620 Ukraine / Ya. I. Vertsimakha, O. L. Kukla, O. S. Pavlyuchenko, G. P. Savchenko. 2006. Bull. 12.]

6. Riul A., De Sousa H., Malmegrim R. et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks // Sensor and Actuators. — 2004. — Vol. В 98. — Р. 77—82.

7. Павлюченко А. С., Казанцева З. И., Кошеч И. А., Ширшов Ю. М. Применение линейных классификаторов для анализа информативности сенсорных массивов при регистрации молекул легколетучих веществ // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. — 2005. — Вип. 2. — С. 33—41. [Pavlyuchenko A. S., Kazantseva Z. I., Koshets I. A., Shirshov Yu. M. P // Sensorna elektronika i mikrosistemni tekhnologiyi. 2005. Iss. 2. P. 33]

*Дата поступления рукописи
в редакцию 6.10 2011 г.*

Kukla A. L., Pavlyuchenko A. S., Maistrenko A. S., Mamykin A. V. **Impedance analyzer for trademarks of aqueous-alcoholic drinks identification.**

Keywords: impedance spectroscopy, aqueous-alcoholic solution, electrochemical cell, Q-factor.

The article shows a possibility of determining the type of aqueous-alcoholic drink, based on measurements and analysis of the frequency characteristics of active and reactive impedance components of the solution in the frequency range 0,5—10⁵ Hz.

Ukraine, Kiev, V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine.

Кукла О. Л., Павлюченко О. С., Майстренко А. С., Мамикін А. В. **Імпедансний аналізатор для ідентифікації марок водно-спиртових напоїв.**

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, водно-спиртовий розчин, електрохімічний елемент, добротність.

Показана можливість визначення типів водно-спиртових напоїв (марок горілок) на основі вимірювання та аналізу частотних характеристик активної та реактивної складових імпедансу розчинів в діапазоні частот 0,5—10⁵ Гц.

Україна, м. Київ, Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України.